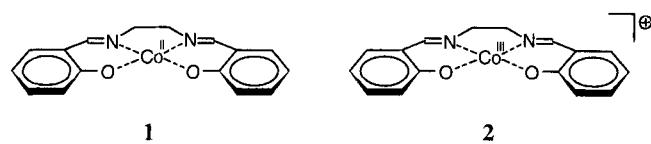


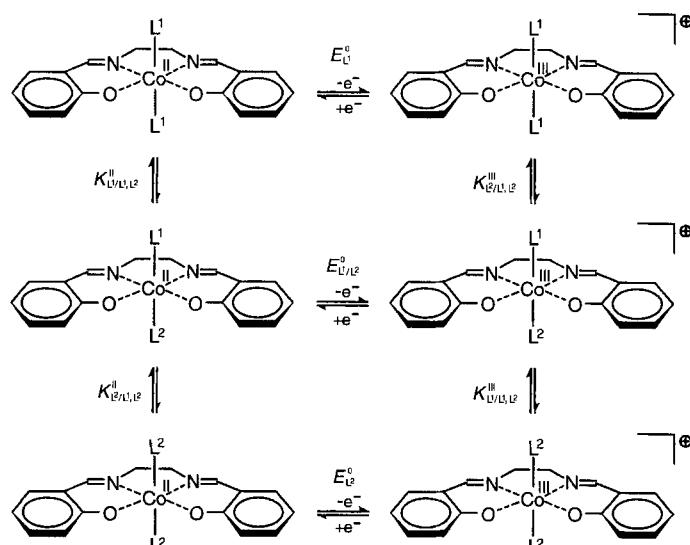
Komplexierung von $[N,N'$ -Bis(salicylidien)-ethylendiaminato]cobalt(III) durch Anilin in Dimethylformamid**

Bernd Speiser* und Hartmut Stahl

[N,N' -Bis(salicylidien)ethylendiaminato]cobalt(II), [Co(salen)]**1**, bindet reversibel Sauerstoff und wird als Oxygenierungskatalysator bei der Übertragung eines oder zweier O-Atome auf organische Substrate eingesetzt^[2-5]. Hypothetisch wird dabei von der Bildung eines ternären Komplexes aus **1**, O_2 und einem Substratmolekül ausgegangen. Bei einer Untersuchung des Katalysators in Lösungsmittelgemischen^[6] haben wir gezeigt, daß Liganden, die axial an das Co-Zentralatom gebunden sind, sowohl in den neutralen Co^{II}- wie auch in den einfach positiv geladenen Co^{III}-Komplexen (mit **2** als zentralem Baustein) je-



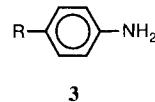
weils in zwei Stufen ausgetauscht werden können. Insgesamt sechs redoxaktive Spezies sind über drei Elektronentransfer- und vier Ligandenaustauschgleichgewichte miteinander verknüpft („Leiterschema“, Schema 1). Wir zeigen hier, daß dies nicht nur gilt, wenn es sich bei beiden Liganden um Lösungsmittelmoleküle handelt, sondern daß auch ein Lösungsmittelmolekül (L^1) durch ein Substratmolekül (L^2) verdrängt werden kann, und geben die auf elektrochemischem und NMR-spektroskopischem Weg bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die



Schema 1. Leiterschema mit Elektronentransfer- und Ligandenaustauschreaktionen für [Co(salen)]; zur Bezeichnung der Gleichgewichtskonstanten siehe [8].

Bindung von Anilinen **3** an $[Co^{III}(\text{salen})]^{+}$ in Dimethylformamid (dmf) an, einem Lösungsmittel, das für Oxygenierungsreaktionen eingesetzt wird. Kinetik und Thermodynamik dieser Substratbindung an den Katalysator können eine wichtige Rolle bei der Sauerstoffübertragung spielen.

In dmf wird der Co^{III}-Komplex, der als $[Co^{III}(\text{salen})(\text{dmf})_2]^{+}$ vorliegt, in einem quasireversiblen Einelektronenübergang reduziert (Formalpotential $E^0 = -0.450 \pm 0.007$ V, Cyclovoltammogramm^[7] in Abb. 1a, Kurve 1). Gibt man 4-Methoxyanilin **3b** hinzu (Abb. 1a, Kurve 2, und Abb. 1b), tritt ein weiteres Reduktionssignal auf ($E_p \approx -0.7$ V). Die Intensität des ursprünglichen Peaks ($E_p \approx -0.5$ V) nimmt schon bei einem Unterschluß des Anilins gegenüber dem Komplex stark ab (Abb. 1a, Kurve 2), bei 10fachem Überschuß (Abb. 1b, Kurve 1) ist der Peak verschwunden. Zugleich tritt ein neuer Reduktionspeak bei $E_p \approx -1.0$ V auf, der das Voltammogramm bei 30fachem Überschuß dominiert (Abb. 1b, Kurve 2). Bei all diesem bleibt der Oxidationspeak nahezu unverändert.



a R=N(CH ₃) ₂	e R=Cl
b R=OCH ₃	f R=Br
c R=CH ₃	g R=CF ₃
d R=H	h R=NO ₂

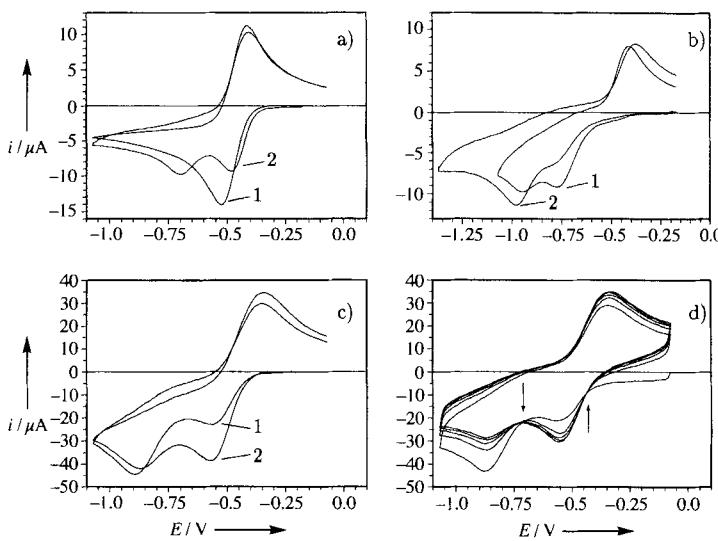


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von $2-\text{ClO}_4$ in dmf. a) Vor (Kurve 1) und nach der Zugabe von **3b** ($c = 0.24$ mM) (Kurve 2); $c(\text{Komplex}) = 0.45$ mM, $v = 0.5$ Vs⁻¹. b) Nach der Zugabe von **3b** [Kurve 1: $c = 0.24$ mM; Kurve 2: $c = 15.02$ mM]; $c(\text{Komplex}) = 0.45$ mM, $v = 0.5$ Vs⁻¹. c) Nach der Zugabe von **3b** [Kurve 1, $c(\text{Komplex}) = 0.75$ mM] bzw. **3c** [Kurve 2, $c(\text{Komplex}) = 0.79$ mM]; $c(\text{Anilin}) = 0.75$ mM, $v = 5.1$ Vs⁻¹. d) Strom-Spannungs-Kurve mit Isopotentialpunkten (Pfeile). $c(\text{3b}) = 0.39$ mM, $c(\text{Komplex}) = 0.73$ mM, $v = 5.1$ Vs⁻¹, Multicyclus-Experiment.

Dieses Verhalten ist konsistent mit dem Vorliegen eines Leiterschemas auch für den Fall des Ersatzes von dmf durch **3b** [Schema 1 ($L^1 = \text{dmf}$, $L^2 = \text{3b}$)]. Mit steigender Konzentration von **3b** verschieben sich die Gleichgewichte im rechten Teil von Schema 1 von oben nach unten, so daß ausgehend von $[Co^{III}(\text{salen})(\text{dmf})_2]^{+}$ zunächst ein gemischter Komplex $[Co^{III}(\text{salen})(\text{dmf})(\text{3b})]^{+}$ (Reduktion bei -0.7 V) und dann eine Bis(anilin)-Spezies $[Co^{III}(\text{salen})(\text{3b})_2]^{+}$ (Reduktion bei -1.0 V) beobachtet werden. Wie im Fall des Lösungsmittelsystems dmf/Pyridin^[1] sind die Austauschreaktionen auf der Co^{II}-Stufe schnell und weniger auf die Seite der L² enthaltenden Komplexe verschoben. Wegen des hohen Überschusses an dmf gegenüber **3b** finden wir daher nur *einen* Oxidationspeak, der dem Elektro-

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser, Dipl.-Chem. H. Stahl
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-6205

[**] Elektrochemie von Oxygenierungskatalysatoren, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. B. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Heisenberg-Stipendiums. – 4. Mitteilung: [1].

nentransfer $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})(\text{dmf})_2] - \text{e}^- \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{dmf})_2]^+$ entspricht. Wie bei dmf/Pyridin treten auch hier Isopotentialpunkte auf (Abb. 1d), so daß Reaktionen außer den im Leiterschema aufgeführten ausgeschlossen werden können^[11]. Experimente mit einer Reihe anderer Aniline resultierten in analogen Cyclovoltammogrammen. Abbildung 1c zeigt aber beispielsweise, daß 4-Methylanilin **3c** (Kurve 2) unter nahezu gleichen Konzentrationsbedingungen weniger stark gebunden wird als **3b** (Kurve 1). Die Verhältnisse der Reduktionspeakströme in den Cyclovoltammogrammen werden bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten oberhalb $v = 2.0 \text{ Vs}^{-1}$ von der Zeitskala der Experimente unabhängig. Hier ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei den Co^{III} -Komplexen verglichen mit v bereits so klein, daß die Peakströme ein Maß für die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies sind. Die Konzentration an freiem Anilin folgt aus dessen Oxidationspeakstrom bei positiveren Potentialen (in den Cyclovoltammogrammen der Abb. 1 nicht gezeigt). Über die Konzentrationen wurden Gleichgewichtskonstanten gemäß Gleichung (a) be-

$$K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}} = \frac{c([\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{dmf})(\mathbf{3})]^+) \cdot c(\text{dmf})}{c([\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{dmf})_2]^+) \cdot c(\mathbf{3})} \quad (\text{a})$$

stimmt (Tabelle 1)^[8] [$c(\text{dmf}) = 13.0 \text{ M}$]. Fast alle untersuchten Aniline vermögen dmf aus dem Komplex zu verdrängen, im Fall $\text{R} = \text{CF}_3$ (**3g**) ist die Bindung jedoch nur noch schwach, und bei $\text{R} = \text{NO}_2$ (**3h**) ist sie auch bei einem Überschuß **3h/2** von ca. 100 noch nicht nachweisbar. Werte der Gleichgewichtskonstanten für den Austausch des zweiten dmf-Moleküls gegen **3** sind aus den Cyclovoltammogrammen wegen der Überlagerung der Ströme nicht zu entnehmen.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten für den Ersatz von axial gebundenem dmf durch die Aniline **3a–g** an **2**.

Anilin	$K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}} \text{ [a]}$	$K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}} \text{ [b]}$	$K_{\text{3/dmf, 3}}^{\text{III}} \text{ [b]}$
3a	$2.7 \pm 0.2 \times 10^5$	—	—
3b	$6.1 \pm 1.5 \times 10^4$	$6 \pm 2 \times 10^4 \text{ [c]}$	1220 ± 90
3c	$1.5 \pm 0.2 \times 10^4$	$1.6 \pm 0.7 \times 10^4 \text{ [c]}$	290 ± 5
3d	$4.2 \pm 0.4 \times 10^3$	—	—
3e	$1.4 \pm 0.1 \times 10^3$	—	—
3f	980 ± 60	1042 ± 5	43.3 ± 0.3
3g	37 ± 4	—	—

[a] Bestimmt aus cyclovoltammetrischen Messungen. [b] Bestimmt aus ^1H -NMR-spektroskopischen Messungen. [c] Fehlergrenzen bestimmt über Gaußsche Fehlerfortpflanzung aus den Standardabweichungen der Konzentrationen, letztere gemittelt über die Daten zu mehreren Signalen in einem Spektrum. Alle anderen Fehlergrenzen entsprechen Standardabweichungen aus mehreren (Cyclovoltammetrie) oder zwei Experimenten (^1H -NMR-Spektroskopie).

An drei Beispielen (**3b**, **3c**, **3f**) wurde die Verdrängung der Lösungsmittelmoleküle durch Aniline auch ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht^[19]. In der Lösung können vier Spezies nebeneinander vorliegen: $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{D}_7\text{dmf})_2]^+$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{D}_7\text{dmf})(\mathbf{3})]^+$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\mathbf{3})_2]^+$ und nicht komplexiertes **3**. Spektren von Lösungen der Komponenten **2** und **3** (jeweils getrennt in $[\text{D}_7\text{dmf}$ aufgenommen) sowie von Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zwischen **2** und **3** ermöglichen es, alle ^1H -NMR-Signale den jeweiligen Verbindungen zuzuordnen.

Abbildung 2 zeigt die Veränderung der ^1H -NMR-Spektren in den Bereichen der $\text{N} = \text{CH}$ -Protonen (Abb. 2a–c) und der Protonen der Ethylenbrücke (Abb. 2d–f) im salen-Liganden mit der Konzentration von **3b**. Die Azomethinprotonen zeigen zunächst nur ein einzelnes ($\delta(\text{A}) = 8.45$, Bis($[\text{D}_7\text{dmf}$)-Komplex),

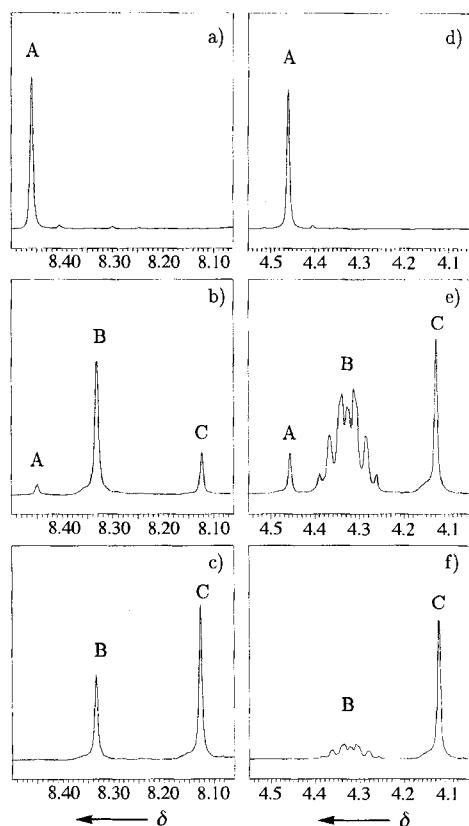


Abb. 2. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von 2-ClO_4 in $[\text{D}_7\text{dmf}$. a), d) Ohne Zusatz von **3b**; b), e) Konzentrationsverhältnis $2:3\mathbf{b} = 1:1.18$; c), f) Konzentrationsverhältnis $2:3\mathbf{b} = 1:1.81$.

bei höherer Konzentration von **3b** aber mehrere Singulets. Signal B ($\delta = 8.33$, gemischter Komplex) wächst an und sinkt dann in seiner Intensität wieder ab, während Signal C ($\delta = 8.13$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\mathbf{3b})_2]^+$) mit steigender Anilinkonzentration intensiver wird. Analog verhalten sich die Signale der Ethylenbrücken-H-Atome, wobei hier im Spektrum des gemischten Komplexes – anders als bei den anderen Spezies – ein Multiplett zu beobachten ist (AA'BB'-System). Ähnliche Multipletts traten bei axial mit zwei unterschiedlichen Liganden substituierten Co^{III} -Schiff-Base-Komplexen auf^[10, 11]. Wir führen dieses Kopplungsmuster in $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{dmf})(\mathbf{3})]^+$ auf eine nichtebene, flexible Konformation der $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ -Brücke im salen-Liganden zurück. Analoge Spektren erhielten wir für **3c** und **3f**.

Aus der Integration der Signale in den ^1H -NMR-Spektren wurden anhand der gesamten Einwaagen an 2-ClO_4 und **3** die Stoffmengen der Gleichgewichtspartner und daraus die Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 1) bestimmt. Die für $K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}}$ erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den elektrochemisch gewonnenen überein. Darüber hinaus gelingt hier auch die Auswertung bezüglich $K_{\text{3/dmf, 3}}^{\text{III}}$, der Gleichgewichtskonstanten für den Ersatz des zweiten Solvensmoleküls durch **3**. Die $K_{\text{3/dmf, 3}}^{\text{III}}$ -Werte sind aus statistischen^[12] und elektronischen Gründen durchweg um mehrere Größenordnungen kleiner als die $K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}}$ -Werte (siehe Tabelle 1).

Die elektrochemisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}}$ korrelieren linear mit den σ_p -Substituentenkonstanten^[13]: $K_{\text{dmf/dmf, 3}}^{\text{III}} = 3.64 - 3.28 \sigma_p$ ($r = 0.984$). Die σ_p^- - und die σ_p^0 -Reihe geben – im Gegensatz zu σ_p^+ – nur wenig schlechtere Korrelationen. Je elektronenreicher das Anilin ist, desto besser kann es dmf aus dem $(\text{dmf})_2\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex verdrängen. Der Effekt verläuft aber nicht völlig parallel zur Basizität der Ani-

line, die zumindest in Wasser durch die σ_p^- -Konstanten am besten wiedergegeben wird^[14].

Es gelingt also, mit zwei Methoden übereinstimmend die Thermodynamik der Wechselwirkung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ 2 mit Anilinen 3 zu charakterisieren. Die Verdrängung von dmf durch 3 entsprechend den hier gefundenen Gleichgewichtskonstanten ist Bestandteil des Leiterschemas, das für die Redoxreaktionen von $[\text{Co}(\text{salen})]$ 1 in dmf in Gegenwart von Anilinen maßgeblich ist. Der Ligandenaustausch verändert das Redoxpotential der Komplexe erheblich. Obwohl in den hier diskutierten Untersuchungen Sauerstoff zumindest bei den elektrochemischen Experimenten ausgeschlossen worden war, sind die Resultate auch grundlegend für das Verständnis von Oxygenierungsreaktionen mit Co-Schiff-Base-Katalysatoren. Redoxreaktionen am Co-Zentrum sind an der Oxygenierung beteiligt^[15]. Basische axiale Liganden begünstigen die Komplexierung von Sauerstoff thermodynamisch^[4, 16]. Weiterhin steigern axiale gebundene Basen die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme durch Co-Tetrahydrosalen-Komplexe unter Dehydrierung^[17]. Schließlich verläuft die Leichtigkeit, mit der die Aniline an $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ 2 in dmf koordinieren, parallel zur Leichtigkeit und Ausbeute ihrer präparativen Oxygenierung^[18], so daß es sich bei den hier charakterisierten Reaktionsschritten um zentrale Bestandteile des Oxygenierungsmechanismus handeln muß.

Eingegangen am 17. November 1994,
veränderte Fassung am 27. Februar 1995 [Z 7480]

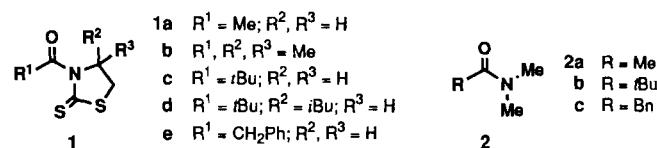
Stichworte: Aniline · Cobaltverbindungen · Oxygenierungen · Schiff-Base-Komplexe

- [1] E. Eichhorn, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1994**, *365*, 207–212.
- [2] T. Matsuura, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2869–2905.
- [3] A. E. Martell, D. T. Sawyer, Jr., *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum, New York, 1988.
- [4] A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9520–9523.
- [5] A. Nishinaga, S. Förster, E. Eichhorn, B. Speiser, A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4425–4428.
- [6] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1246–1248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1215–1217.
- [7] Alle Potentiale sind auf das Standardredoxpaar Ferrocen/Ferricinium-Ion [19] in dmf bezogen. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einer Vollglaszelle unter Argon mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt [Arbeitselektrode: Pt-Elektrodenkopf der Fa. Metrohm mit einer elektroaktiven Fläche $A = 0.076 \text{ cm}^2$; Gegenelektrode: Pt-Draht; Bezugselektrode: Ag/Ag^+ (0.01 M) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M } \text{NBu}_4\text{PF}_6$, über eine Haber-Luggin-Kapillare an die Arbeitselektrode herangeführt; parallel geschalteter Pt-Draht [20] zur Verringerung von Störungen]. dmf wurde über aktiviertem Molekularsieb (3 Å) getrocknet und viermal fraktionierend destilliert. $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]\text{ClO}_4$ wurde in Form seines Dihydrats oder als Bis(dmf)-Komplex hergestellt [1]. Aniline wurden durch Destillation oder Sublimation gereinigt.
- [8] Der hochgestellte Index gibt die Oxidationsstufe des Komplexes an, auf der der Austausch verläuft, im tiefgestellten Index steht zunächst der fest am Zentralatom verbleibende axiale Ligand, dann – in der Reihenfolge steigender Basizität – die beiden austauschenden Liganden.
- [9] Lösungsmittel: [D₂]dmf; Spektrometer: Bruker AMX 400; Bezugspunkt der chemischen Verschiebung: Tetramethylsilan.
- [10] C. Floriani, M. Puppis, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 209–223.
- [11] H. A. O. Hill, K. G. Moralee, G. Pellizer, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2096–2101.
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie – eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 687.
- [13] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum, New York, 1988.
- [14] Lit. [13], S. 71.
- [15] F. Basolo in *Facets of Coordination Chemistry* (Hrsg.: B. V. Agarvala, K. N. Munshi), World Scientific, Singapore, 1993, Kap. 3, S. 24–45.
- [16] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 392–400.
- [17] A. Böttcher, H. Elias, E.-G. Jäger, H. Langfelderova, M. Mazur, L. Müller, H. Paulus, P. Pelikan, M. Rudolph, M. Valko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4131–4138.
- [18] S. Förster, A. Rieker, Tübingen, persönliche Mitteilung.
- [19] G. Gritzner, J. Küta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [20] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42–44.

Beziehung zwischen C(O)-N-Verdrillungswinkel und chemischer Verschiebung der ¹⁷O-NMR-Signale bei verdrillten Amiden**

Shinji Yamada*

Die Struktur und die spektroskopischen Eigenschaften verdrillter Amide^[11] haben in der Organischen Chemie und in der Biochemie beträchtliche Aufmerksamkeit erregt^[2]. Der Einfluß der Rotation um die C(O)–N-Bindung auf IR^[3], UV^[4], ¹H^[5], ¹³C^[6] und ¹⁵N-NMR^[7] sowie ESCA^[8, 9]-spektroskopische Daten wurde beschrieben. Es gibt jedoch keine Untersuchung über die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ¹⁷O-NMR-Signals vom C(O)-N-Verdrillungswinkel, obwohl die chemische Verschiebung des ¹⁷O-NMR-Signals von Strukturänderungen stärker beeinflußt wird als die chemischen Verschiebungen der ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Signale^[10]. Wir beschreiben hier die Beziehungen zwischen den C(O)-N-Verdrillungswinkeln^[11] und den chemischen Verschiebungen der ¹⁷O- und ¹³C-NMR-Signale für die 3-Acyl-1,3-thiazolidin-2-thione **1a–e** (Schema 1). Ferner wird der Zusammenhang zur Amidresonanz diskutiert, der unlängst durch eine Arbeit über berechnete Elektronenbesetzungen in Frage gestellt wurde^[12].



Schema 1. Strukturformeln der verdrillten Amide **1a–e** und die der Dimethylamide **2a–c**.

Wie wir bereits berichteten^[13], haben Röntgenstrukturanalysen bestätigt, daß die C(O)–N-Bindung in 3-Pivaloyl-1,3-thiazolidin-2-thion **1c** stark verdrillt, im 3-Acetyl derivat **1a** hingegen nahezu planar ist. Um unterschiedliche Verdrillungswinkel zwischen 0 und 90° zu erhalten, wurde eine Reihe von Derivaten synthetisiert, die am C-4-Atom und dem Acylkohlenstoffatom substituiert sind. Die Amide **1b**, **1d** und **1e** wurden erstmals durch Acylierung der entsprechenden 1,3-Thiazolidin-2-thione mit Acetyl-, Pivaloyl- bzw. Phenylacetylchlorid hergestellt. In Tabelle 1 sind als Strukturparameter von **1a–e** der C(O)-N-Verdrillungswinkel τ sowie die Bindungslängen $r(\text{C}=\text{O})$ und $r(\text{C}=\text{O})$ zusammengefaßt. Die Werte für die Verdrillungswinkel τ liegen im Bereich von 10 bis 75°. In **1a** und **1e** sind die Carbonylgruppen und der Thiazolidin-2-thionring in einer Ebene angeordnet, in **1c** und **1d** stehen sie dagegen aufgrund der steri-

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von **1a–e**.

Verb.	τ [°]	$r(\text{C}=\text{O})$ [Å]	$r(\text{C}=\text{O})$ [Å]	Lit.
1a	20.1	1.413(9)	1.21(1)	[13]
1b	36.5	1.432(3)	1.210(3)	[17]
1c	74.3	1.448(4)	1.196(4)	[13]
1d	65.5	1.466(5)	1.195(5)	[17]
1e	10.2	1.415(6)	1.203(7)	[17]

[*] Dr. S. Yamada
Department of Chemistry
Faculty of Science, Ochanomizu University
Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3942-2815

[**] Der Autor dankt Frau Haruka Yamada an der Kanagawa University für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der NMR-Spektren.